

特開平6-256284

(43) 公開日 平成6年(1994)9月13日

| (51) Int. Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|------|---------|-----|--------|
| C07C255/47                 |      | 9357-4H |     |        |
| 253/30                     |      |         |     |        |
| 327/24                     |      | 7106-4H |     |        |
| 327/26                     |      | 7106-4H |     |        |
| C07D239/26                 |      | 8615-4C |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 6 ○ L (全16頁) 最終頁に続く

|           |                |          |  |
|-----------|----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平5-41517     | (71) 出願人 | 000002934<br>武田薬品工業株式会社<br>大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号 |
| (22) 出願日  | 平成5年(1993)3月2日 | (71) 出願人 | 000005108<br>株式会社日立製作所<br>東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地   |
|           |                | (72) 発明者 | 川田 満<br>茨城県つくば市春日1丁目7番地の9 武<br>田春日ハイツ404号      |
|           |                | (72) 発明者 | 上杉 嘉孝<br>茨城県つくば市春日1丁目7番地の9 武<br>田春日ハイツ402号     |
|           |                | (74) 代理人 | 弁理士 内田 明 (外2名)                                 |

最終頁に続く

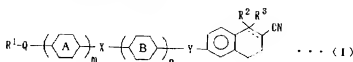
(54) 【発明の名称】 2-シアノ-6-置換-3, 4-ジヒドロ (または 1, 2, 3, 4-テトラヒドロ) ナフタレン誘導体、それらの製造法および該誘導体を含む液晶組成物

(57) 【要約】 (修正有)

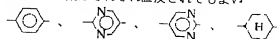
【目的】 物理的・化学的に安定で、安定なネマチック相を示すとともに、誘電率異方性 ( $\Delta \epsilon$ ) が大きい液晶化

化合物を提供する。

【構成】



【式中、 $R^1$  はアルキル基を示し、 $R^2$ ,  $R^3$  はH、ハロゲン原子を示すか、または $R^1$ ,  $R^3$  とで=Oを示し、Qは単結合、エーテル結合またはエステル結合を示し、A環、B環はそれぞれ置換されてもよい

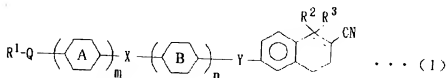


を示し、X、Yは単結合、(チオ) エステル結合、メチレンオキシ結合またはオキシメチレン結合を示し、m、nは0、1または2を示し、両方が同時には0でないものとする。) で表わされる2-シアノ-6-置換-3, 4-ジヒドロ (または 1, 2, 3, 4-テトラヒドロ) ナフタレン誘導体それらの製造法および液晶組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)、

【化1】

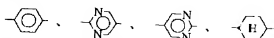


【式中、R<sup>1</sup>は置換されてもよい炭素数1~14のアルキル基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ別にまたは共に水素原子もしくはハロゲン原子を示すか、またはR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とで=Oを示し、Qは単結合、エーテル結合またはエステル結合を示し、

【化2】



は、互いに同じでも異なってもよく、それぞれ置換されてもよい  
【化3】

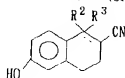


を示し、X、Yはそれぞれ単結合、(チオ)エステル結合、メチレンオキシ結合またはオキシメチレン結合を示し、

【化4】

---

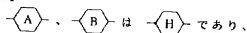
は単結合または二重結合を示し、m、nはそれぞれ0、1または2を示し、両方が同時には0でないものとする。ただし、mが0の時はQおよびXのいずれか、少なくとも一方は単結合を示し、nが0の時はYのいずれか少なくとも一方は単結合を示す。】で表わされる2-シアノ-6-置換-3、4-ジヒドロ(または



【R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は前記と同意義を有する】で表されるフェノール性化合物とを、縮合反応に付すことを特徴とする請求項1記載の化合物の製造方法。

1, 2, 3, 4-テトラヒドロ)ナフタレン誘導体。

【請求項2】 一般式(I)中、R<sup>1</sup>が直鎖状で炭素数が3~6のアルキル基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>がそれぞれ別にまたは共に水素原子、もしくはフッ素原子を示すか、またはR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とで=Oを示し、Qは単結合を示し、  
【化5】

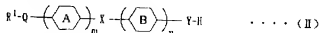


X、Yがそれぞれカルボン酸エステル結合またはメチレンオキシ結合であり、m及びnの何れかが1で他が0である請求項1に記載の化合物。

【請求項3】 ハロゲン原子がフッ素原子である請求項1に記載の化合物。

【請求項4】 下記一般式(II)、

【化6】



【式中、R<sup>1</sup>、X、Y、m、n及び  
【化7】

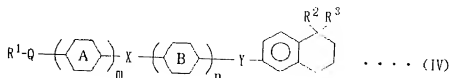


は請求項1記載と同意義を有する】で表される骨格成分化合物またはその活性誘導体と下記一般式(III)、  
【化8】

..... (III)

【請求項5】 下記一般式(IV)

【化9】



【式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、Q、X、Y、A、B、mおよびnは請求項1記載と同意義を有する。】で表されるテトラリン誘導体とヒドロキシルアミン及び辛酸エチルまたはナトリウムエトキシドと反応させることを特徴とする請求項1記載の化合物の製造方法。

【請求項6】 請求項1に記載の化合物の少なくとも1

種を含有してなることを特徴とする液晶組成物。

【発明の詳細な説明】

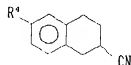
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は液晶相を示し、かつ低粘性の新規な液晶化合物およびそれを少なくとも一種含む液晶組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】液晶化合物は液晶相では誘電率異方性及光学の異方性を示す。液晶相にはネマチック液晶相、スメクチック液晶相、コレステリック液晶相等があり、このうちネマチック液晶相を利用した応用製品が最も広く実用化されている。すなわち、これらの特性を利用した応用製品は調光ガラスをはじめとして、サインディスプレイならびに電子卓、時計、ワープロ等のフラットパネルディスプレイなどへと展開され、最近のエレクトロニクス分野の進歩とともに多岐にわたりその発展は著しい。液晶化合物を駆動させる方式の違いにより、動的散乱型(DS型)、ねじれネマチック型(TN型)、超ねじれネマチック型(STN型)、ゲスターホスト型(GH型)等に分類される。これらに利用される液晶材料は当然物理化学的安定性、とくに熱、光、水分、空気等に対する安定性が要求される。また、液晶材料は室温を含むできるだけ幅広い温度範囲で所望の液晶相を示し、目的に応じた動作電圧、応答性等の物性が実用レベルで満足されなければならない。すなわち、一般的には液晶表示素子を駆動させるのに必要なしきい電圧や飽和電圧がなるべく低いこと、また応答速度を早くするためにはできるだけ液晶材料の粘度が低い方がよい。従来から提案されている、6-置換-1,2,4,3,4-テトラヒドロナフタリン-2-カルボニトリル(特開昭56-57754号公報、構造式は下式)はネマチック液晶組成物の誘電異方性( $\Delta\epsilon$ )を増大させる添加剤として有用であり、また6-シアノ-2-(4-アルキルフェニル)ナフタレン(特開昭61-246158号公報、構造式は下式)や6-シアノ-2-置換ナフタレン(特開昭61-268661号公報、構造式は下式)は屈折率異方性( $\Delta n$ )の大きなネマチック液晶組成物の構成成分として有用である。

【化10】



【式中、 $R^1$ は置換されてもよい炭素数1~14のアルキル基を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれ別または共に水素原子もしくはハロゲン原子を示し、または共に=Oを示し、Qは単結合、エーテル結合またはエステル結合を示し、

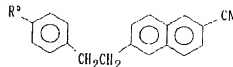
【化15】



(特開昭56-57754号公報)

( $R^4$  : 炭素数3~10のアルキル基又はアルコキシ基)

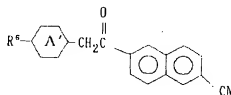
【化11】



(特開昭61-246158号公報)

( $R^4$  : 炭素数1~10のアルキル基)

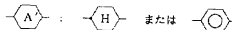
【化12】



(特開昭61-268661号公報)

( $R^4$  : 炭素数1~10のアルキル基、

【化13】



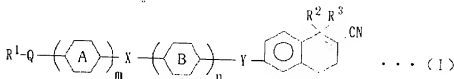
【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、単品化合物で上記の諸物性を満たすことは不可能で、数種の液晶化合物や非液晶化合物を混合して、実用的要求特性を獲得しているのが現状である。これら実用的要求特性を満足させる液晶組成物を構築するにあたって、できるだけ良好な諸物性を有する単品化合物を開発することはきわめて重要である。本発明の目的はこの様な実用的な液晶組成物を開発するにあたって、有用な新規液晶化合物を提供することである。

【0004】

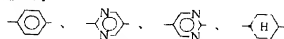
【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、下記一般式(I)、

【化14】



は、互いに同じでも異なってもよく、それぞれ置換されてもよい

【化16】



を示し、X、Yはそれぞれ単結合、(チオ)エステル結合、メチレンオキシ結合またはオキシメチレン結合を示し、

【化17】

は単結合または二重結合を示し、m, nはそれぞれ0, 1または2を示し、両方が同時に0でないものとする。ただし、mが0の時はQおよびXのいずれか、少なくとも一方は単結合を示し、nが0の時はXおよびYのいずれか少なくとも一方は単結合を示す。】で表わされる2-シアノ-6-置換-3, 4-ジヒドロ（または1, 2, 3, 4-テトラヒドロ）ナフテン誘導体であり、該化合物の製造方法及び該化合物を1種以上含有する液晶組成物を包含する。

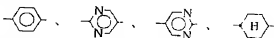
【0005】本発明に係る前記一般式（I）で表される化合物において、R<sup>1</sup>は置換されてもよい炭素数1~14のアルキル基を示す。該アルキル基は直鎖または分枝のいずれであってもよく、具体的には、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル等の直鎖状アルキル基ならびにイソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert-ペンチル、イソヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、5-メチルヘキシル、2, 3, 5-トリメチルヘキシル、2, 7, 8-トリメチルデシル、4-エチル-5-メチルノニル等の分枝状のアルキル基を挙げることができる。R<sup>1</sup>についてはなかでも直鎖状炭素数が3~6のアルキル基、例えばプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルが好ましい。R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>はそれぞれ別に水素原子もしくはハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、ヨウ素原子など）を示すか、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とで一つの水素原子もしくはハロゲン原子を示すか、またはR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>とで=Oを示すが、ハロゲン原子としてはフッ素原子が好ましい。X, Yで示される骨格内結合についてはそれぞれ、単結合、(チオ)エステル結合、メチレンオキシ結合またはオキシメチレン結合が含まれるが、なかでも単結合、カルボン酸エステル結合が好ましい。この場合のカルボン酸エステル結合については順エステル結合と逆エステル結合があるがいずれでもよい。さらに、

【化18】



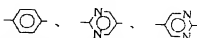
で示される環として、

【化19】



等が挙げられるが、好ましくは、

【化20】



等を挙げることができる。またベンゼン環の場合、置換

50

6

基として、ハロゲン、シアノ基等が置換していてもよく、好ましいハロゲン原子として特にフッ素原子が挙げられる。また、

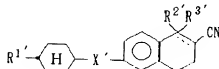
【化21】



は同一でも異なってもよい。

【0006】本発明の特に好ましい態様は、下記の一般式（I'）で表される化合物である。

【化22】



【式中、R<sup>1</sup>'は直鎖状炭素数3~6のアルキル基であり、R<sup>2</sup>', R<sup>3</sup>'はそれぞれ別にまたは共に水素原子もしくはフッ素原子を示すか、またはR<sup>2</sup>', R<sup>3</sup>'とで=Oを示し、X'はカルボン酸エステル結合またはメチレンオキシ結合である】

【0007】本発明の化合物は、物理的・化学的安定性が高く、安定なネマチック相を示すとともに、ある化合物については誘電率異方性(Δε)が大きいという特徴を有する。したがって、本発明の化合物は、液晶表示素子等を駆動させるのに必要なしきい電圧や飽和電圧に関し、液晶組成物の低電圧化に有効な添加剤であり、実用的な液晶組成物を構築するにあたって、有用な一成分として用いることができる。本発明の化合物は単独で液晶化合物として用いることができし、さらには他の液晶混合物に添加することによって、他の液晶混合物の液晶活性を増強することができる。

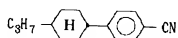
【0008】本発明の液晶化合物は、従来公知の液晶化合物、例えば、エステル系、エーテル系、カルボニル系、ビフェニル系、フェニルシクロヘキサン系、複素環系等の液晶化合物との相溶性に優れているため、これらの液晶化合物に添加配合することにより、優れた特性を示す液晶組成物を構築することができる。本件化合物を添加しうる液晶混合物としては、例えば「Flüssige Kristalle in Tabellen」I&II VEB Verlag Leipzigや「液晶デバイスハンドブック」（日本学術振興会第142委員会編、日刊工業新聞社）または「フルカラー液晶表示技術」（トリケップス出版部編、株式会社トリケップス）等に述べられているネマチック液晶、また市販のネマチック液晶化合物などが挙げられる。その場合の本発明の化合物の添加量は、通常0.5%~50%程度、好ましくは5%~20%程度である。

【0009】本発明の化合物を添加しうる液晶混合物として、例えばA, B, C, D, Eなる組成を持った混合物を挙げることができる。また、市販の混合液晶ZLI-1565（メルク社製）等も挙げられる。

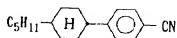
## 〔液晶混合物 A〕

7

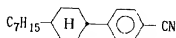
〔化 2 3〕



4.1 重量%



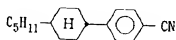
3.5 "



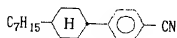
2.4 "

## 〔液晶混合物 B〕

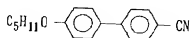
〔化 2 4〕



3.7 重量%



4.3 "



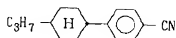
1.0 "



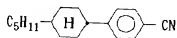
1.0 "

## 〔液晶混合物 C〕

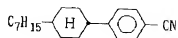
〔化 2 5〕



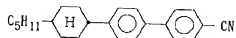
2.4 重量%



3.6 "



2.5 "

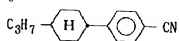


1.5 "

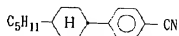
## 〔液晶混合物 D〕

〔化 2 6〕

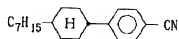
9



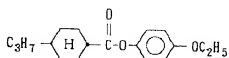
2 0 重量%



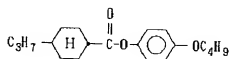
1 6 "



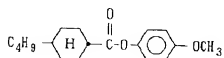
1 6 "



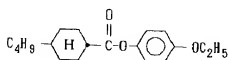
8 "



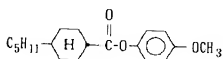
8 "



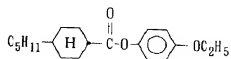
8 "



8 "



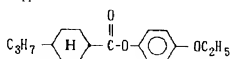
8 "



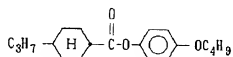
8 "

〔液晶混合物 E〕

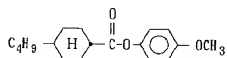
11



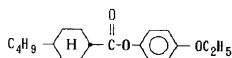
1 8 . 6 重量%



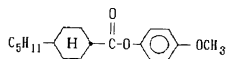
1 8 . 6 "



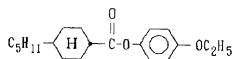
1 8 . 7 "



1 8 . 7 "



1 8 . 7 "



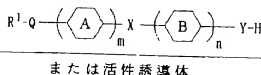
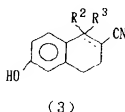
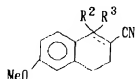
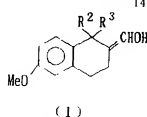
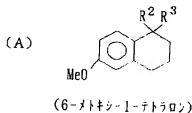
1 8 . 7 "

【 0 0 1 0 】 以下に本発明の一般式 ( 1 ) で表される化合物の製造法を代表的な例について説明する。本発明  
 は、これらの方法によって限定されるものではない。

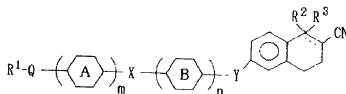
製造例 (A)

30 【化 2 8】

13



(縮合)



本発明化合物 (1)

中間体 (2) は文献の方法 (A. Chatterjee ら, Synthesis, 1981, 449) に準じて容易に製造される。この中間体 (2) を常法の脱メチル化反応 (例えば, HBr-AcOH 中での加熱, DMF 中 NaSCN の存在下での加熱, 有機溶媒中アルキルメルカプタン-ルイス酸処理等) に付し、フェノール性化合物 (3) とした。このようにして合成されたフェノール性中間体 (3) とアルコール成分化合物またはその活性誘導体 (例えば、有機スルホン酸エステル誘導体、ハロゲン誘導体) を縮合剤存在下縮合させることにより目的とする本発明の化合物 (1) を製造できる。縮合剤としてはアゾカルボン酸ジエチルエステル (DEAD) とトリフェニルホスフィン (PPh<sub>3</sub>)、炭酸カリウムや水素化ナトリウム等の無機塩基や有機塩基が挙げられる。反応溶媒としては反応を阻害しないものであれば何でもよく、また使用しなくてもよい場合もある。アルコール成分化合物 (その活性誘導体) の代表例として、4-置換シクロヘキシルメチルアルコール、すなわち 4-アル

40

キルシクロヘキシルメチルアルコール (例 4-メチル、4-エチル、4-プロピル、4-ブチル、4-ペンチル、4-ヘキシル等シクロヘキシルメチルアルコール)、4-アルコキシシクロヘキシルメチルアルコール (例 4-メトキシ、4-エトキシ、4-プロポキシ、4-ブトキシ、4-ペンチルオキシ、4-ヘキシルオキシ等シクロヘキシルメチルアルコール) および 4-アルコキシシクロヘキシルメチルアルコール (例 4-アセチルオキシ、4-プロピオニルオキシ、4-ブタノイルオキシ、4-ペンタノイルオキシ、4-ヘキサノイルオキシ等シクロヘキシルメチルアルコール) が挙げられる。また、その活性誘導体としてそれぞれ対応する有機スルホン酸エステル (例えば、4-アルキルシクロヘキシルメチル p-トルエンスルホネート等) やハロゲン誘導体 (例えば、4-アルキルシクロヘキシルメチルクロライド等) が挙げられる。

【0011】 具体的には、反応溶媒としては炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、エーテル類 (ジエチルエー

50



テル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等)、酢酸エチル、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ヘキサメチルリン酸トリアミド(HMPA)等が挙げられる。反応温度は通常-78℃~150℃位の範囲で、適宜選択されるが0℃~80℃位が好ましい。反応時間は、通常5分~72時間、好ましくは10分~24時間、より好ましくは10分~2時間である。

【0012】また、フェノール性化合物(3)とカルボン酸成分化合物またはその活性誘導体(例えば酸ハロゲン化合物等)を適当な溶媒中適当な縮合剤(カルボン酸の場合にはプロトン酸、活性誘導体としてカルボン酸ハロゲン化合物の場合は塩基)の存在下で縮合反応に付すことにより目的とする本発明の化合物(1)を製造することができる。プロトン酸としては、例えば硫酸、塩酸、過塩素酸等の無機酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機スルホン酸、あるいはアンバーリスト等の強酸性イオン交換樹脂を用いることができる。また、有機溶媒としては、例えば炭化水素類(ヘキサン、ベンゼン、トルエン等)、ハロゲン炭化水素類(クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン等)、エーテル類(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等)、酢酸エチル、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド等を用いることができる。カルボン酸とフェノール性化合物(3)との縮合反応に用いられる縮合剤としては公知の縮合剤、例えば、N,N-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)、1-メチル-2-ハロピリジニウムアイオタイドで代表される向山試薬、アゾジカルボン酸のジエチルエステル(DEAD)とトリフェニルフォスフィン(PPh<sub>3</sub>)との組合せ(いわゆる光延試薬)、あるいはトリフェニルフォスフィンジプロミド等の活性化試薬があるが、これらを用いてカルボン酸とフェノール性化合物との反応を進行させることもできる。カルボン酸成分化合物(その活性誘導体)の代表例として、4-置換シクロヘキサンカルボン酸、すなわち4-アルキルシクロヘキサンカルボン酸(例4-メチル、4-エチル、4-プロピル、4-ブチル、4-ペンチル、4-ヘキシル等シクロヘキサンカルボン酸)、4-アルコキシシクロヘキサンカルボン酸(例4-メトキシ、4-エトキシ、4-プロポキシ、4-ブトキシ、4-ペンチルオキシ、4-ヘキシル

オキシ等シクロヘキサンカルボン酸)、4-アシルオキシシクロヘキサンカルボン酸(例4-アセチルオキシ、4-プロピオニルオキシ、4-ブチルオキシ、4-ペンタノイルオキシ、4-ヘキサノイルオキシ等シクロヘキサンカルボン酸)が挙げられる。またその活性誘導体の代表例として対応する酸ハロゲン化合物(例えば、4-アルキルシクロヘキサンカルボン酸クロリド等)が挙げられる。

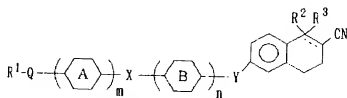
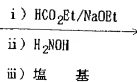
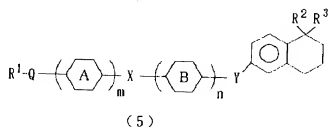
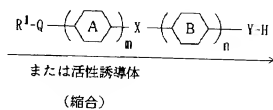
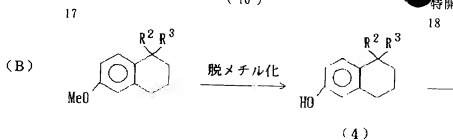
【0013】これらの方法は、例えばジャーナル・オルガニック・ケミストリー、27, 4675 (1962); テトラヘドロン・レターズ、1978, 4475; ケミストリー・レターズ、1975, 1045; ケミストリー・レターズ、1976, 13; プレティン・ケミカル・ソサイエティ・ジャパン、50, 1863 (1977); プレティン・ケミカル・ソサイエティ・ジャパン、40, 2380 (1967); シンセティック・コミュニケーション、16, 1423 (1986); シンセティック・コミュニケーション、16, 659 (1986)に記載されている。

【0014】また、フェノール性化合物(3)との縮合にカルボン酸の活性誘導体としてカルボン酸ハロゲン化合物を用いる場合の塩基としては炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の無機塩基やピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基が適宜使用される。反応溶媒としては反応を阻害しないものであれば何れでもよく、また使用しなくてもよい。

【0015】具体的には、反応溶媒としては炭化水素類、ハロゲン炭化水素類、エーテル類(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等)、酢酸エチル、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ヘキサメチルリン酸トリアミド(HMPA)等が挙げられる。反応温度は通常-78℃~150℃位の範囲で適宜選択されるが0℃~80℃位が好ましい。反応時間は、通常5分~72時間、好ましくは10分~24時間、より好ましくは10分~2時間である。

【0016】以上、本発明の液晶化合物(1)の代表的製造方法について述べたが、これらの方法に限定されるものではない。例えば、下記の製造例(B)に示す方法などが挙げられる。

#### 製造例(B) 【化29】

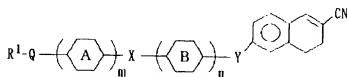


本発明化合物 (1)

[0017] 製造例 (C)

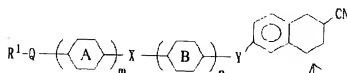
[化30]

本発明化合物 (I)

i) 還元  
ii) 脱水

本発明化合物 (I')

還元



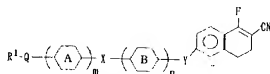
本発明化合物 (I'')

このようにして合成した本発明の化合物 (I) は常法の還元反応 (水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム等の金属水素化物による化学還元、Pd、Pt等の触媒を用いる接触還元、ウォルフキッシュナー還元、クレメンゼン還元等) や脱水反応 [例えば有機溶媒中脱水剤 (例えば、硫酸水素カリウム等) 存在下での加熱] を適宜選択することにより、対応する関連本発明化合物 (I' および I'') を製造することができる。

【0018】製造例 (D)

【化31】

本発明化合物 (I)  $\xrightarrow[\text{(DAST)}]{\text{フッ素化試薬}}$



本発明化合物 (I''')

また、上述の本発明の化合物 (I) にフッ素化試剤 [例えば、ジメチルアミノサルファートリフルオライド (DAST) 等] を作用させることにより対応する関連本発明化合物 (I''') を製造することができる。以上、代表的製造法について述べたが、これら製造法に限定されるものではなく、また各製造法によって得られる関連本発明化合物 (I'), (I'') 及び (I''') が本発明の範囲に含まれることはいうまでもない。

【0019】上述の方法により生成した本発明の目的物化合物 (I) ~ (I''') は、通常用いられている分

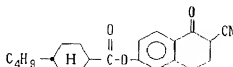
離精製手段、例えば抽出、転溶、カラムクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、再結晶などの手段を用いて反応液から分離精製することができる。

【0020】

【実施例】以下本発明を実施例により詳細に説明するがこれに限定されない。

実施例1

【化32】



製造例 (A) に従い合成を行った。まず文献 [Synthesis, 449, (1981)] に記載された、既知の方法により合成した2-シアノ-6-メトキシ-1-テトラロン (2) 8.0g (0.0398モル) をジメチルホルムアミド150mlに溶解し、ナトリウムチオメチシド5.0g (0.0713モル) を加えて140℃で10時間攪拌した。反応液を冷希塩酸に静かにかけ、エーテルで抽出した。エーテル層を濃縮し、よく乾燥して2-シアノ-6-ヒドロキシ-1-テトラロン (3) 7.0gを得た。得られたフェノール性化合物3.74g (0.02モル) とトリエチルアミン10.12g (0.1モル) を50mlの塩化メチレンに溶解し、trans-4-ブチル-シクロヘキサンカルボン酸の酸クロライド4.04g (0.02モル) を加えて室温で1時間攪拌した。反応液を濃縮し残留物をシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム) で精製し

21

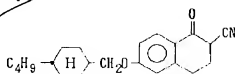
て、目的物 2.60 g を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ: 8.10 (d, 1H), 7.10-7.00 (m, 2H), 3.75 (dd, 1H), 3.20-3.00 (m, 2H), 2.65-2.35 (m, 3H), 2.20-2.05 (m, 2H), 2.00-1.80 (m, 2H), 1.70-0.80 (m, 14H)

【0021】実施例 2

【化 33】



製造例 (B) に従い合成を行った。まず、6-メトキシ-1-テトラロン 25.0 g (0.142 モル) を酢酸 500 ml に溶解し、47% 臭化水素酸 80 ml を加え、1 晩加熱還流した。反応液を濃縮し、残留物を水にあげ、エーテルで抽出した。エーテル層を濃縮し、残留物をクロロホルムから再結晶し、6-ヒドロキシ-1-テトラロン (4) 17.50 g (76.1%) を得た。得られたフェノール性化合物 4.86 g (0.03 モル)、trans-4-ブチルシクロヘキシルメタノール 5.73 g (0.033 モル)、トリフェニルホスフィン 11.79 g (0.045 モル) をテトラヒドロフラン 90 ml に溶解し、攪拌しながらアゾジカルボン酸ジエチル 7.83 g (0.045 モル) を滴下し、室温で 3 時間攪拌した。反応液を濃縮し残留物をシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン = 7/93) で精製し、6-(trans-4-ブチルシクロヘキシル)-メトキシ-1-テトラロン 8.20 g (87.0%) を得た。得られたテトラロン 6.90

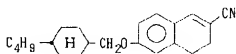
元素分析

分子式 (M. W.): C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>NOF (341.46886)

| 元 素 | 理 論 値 | 実 測 値 |
|-----|-------|-------|
| C   | 77.38 | 77.23 |
| H   | 8.26  | 8.25  |
| N   | 4.10  | 4.27  |
| F   | 5.56  | 5.59  |
| O   | 4.69  | -     |

【0023】実施例 4

【化 35】



実施例 2 で得られたケトン化合物 1.00 g (2.95 ミリモル) を 2-プロパノール 40 ml に溶解し、氷冷水素化ホウ素ナトリウム 1.13 g (30 ミリモル) を加え、室温に戻し、3 時間攪拌した。反応液を希 HCl 50

22

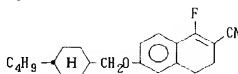
g (0.022 モル) から前出の方法 [Synthesis, 49, (1981)] とまったく同様にし、目的物 4.70 g (63.0%) を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ: 8.00 (d, 1H), 6.85 (dd, 1H), 6.70 (brs, 1H), 3.85 (d, 2H), 3.70 (dd, 1H), 3.20-2.90 (m, 2H), 2.60-2.30 (m, 2H), 2.00-0.80 (m, 19H)

【0022】実施例 3

【化 34】



水-エタノールにて -15℃ ~ -20℃ に冷却した THF 10 ml にジメチルアミノサルファトリフルオライド 1 ml (7.4 ミリモル) を加え、テトラヒドロフラン 15 ml に濃硫酸 2 滴と実施例 2 より得られたケトン化合物 0.5 g (1.48 ミリモル) を溶解したものを滴下した。滴下終了後、70℃ で 2 時間攪拌した。反応終了後、水にあげ、炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出し、有機層を濃縮後、残留物をシリカゲルクロマトグラフィー精製 2 回 (1 回目展開溶媒: クロロホルム、2 回目展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン = 5/95) し、目的物 0.24 g (47.7%) を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ: 7.42 (d, 1H), 6.81-6.74 (d, 2H), 6.71 (brs, 1H), 3.76 (d, 1H), 2.87 (t, 2H), 2.66-2.53 (m, 2H), 1.93-0.80 (m, 19H)

1 にあげ、酢酸エチルで抽出後、有機層を濃縮、残留物をシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム) 精製して還元アルコール 1.10 g を得た。得られたアルコールをトルエン 50 ml に溶解し、硫酸水素カリウム 5 g を加え、120℃ で 3 時間加熱還流した。無機物をろ去し、ろ液を濃縮後、残留物をシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム) にて精製し、目的物 0.87 g (91.3%) を得た。

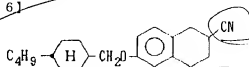
<sup>1</sup>H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ: 7.15 (s, 1H), 7.05 (d, 2H),

6. 75-6. 65 (m, 2H), 3. 75 (d, 2H), 2. 85 (t, 2H), 2. 50 (t, 2H), 2. 00-0. 80 (m, 19H)

【0024】実施例5

【化36】



実施例4で得られたジヒドロナフタレン誘導体0.4820g (1.5ミリモル) をメタノール30mlに溶解し、水冷下、マグネシウム2.2g (90ミリモル) を加え、室温で3時間攪拌した。反応液に希塩酸を加えマグネシウムを溶解した後、エーテルを加えて抽出した。エーテル層を濃縮し、残留物をシリカゲルクロマト精製

(展開溶媒: クロロホルム) して、目的物0.48g (98.5%) を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ: 6.95 (d, 1H), 6.75-6.55 (m, 2H), 3.70 (d, 2H), 3.15-2.70 (m, 4H), 2.30-0.80 (m, 22H)

【0025】物性測定

上記実施例で得られた化合物の相転移温度および相の判定は、偏光顕微鏡による目視観察と示差走査熱量計 (DSC) を併用して行った。また、ΔnおよびΔεについては文献法に準じて測定した。得られた結果を表1に示す。

【0026】

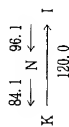
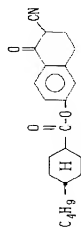
【表1】

1, 03, 4,

表 - 1

25

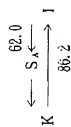
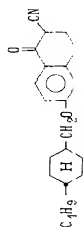
| 実 施 例 | 構 造 式 | 相 転 移 温 度 (°C) | $\Delta n$ | $\Delta \epsilon$ |
|-------|-------|----------------|------------|-------------------|
|-------|-------|----------------|------------|-------------------|



1

0.045

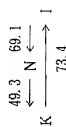
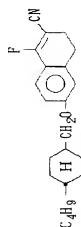
-



2

-

-



3

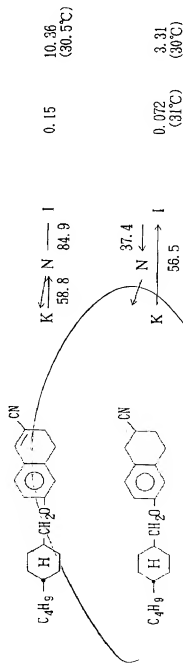
0.12

14.6

(14)

特開平6-256284  
26

表 - 1 (つづき)



(注) 液晶相などの各相は、次の記号で示した。

I : 等方相 ; N : ネマチック相 ; S<sub>A</sub> : スメクチックA相 ; K : 結晶相

[0028]

【発明の効果】本発明の化合物である2-アルキル-6-置換-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン誘導体は新規な化合物であり、液晶フラットパネルディスプレイ等に使用される液晶組成物を調製するにあたり有用な一成分である。本発明の化合物は物理的・化学的安定性が高く、安定なネマチック相を示すとともに、ある化合物については誘電率異方性 ( $\Delta\epsilon$ ) が大きいという特徴を有する。したがって、本件化合物は液晶表示素子等を駆動させるのに必要なしきい電圧や飽和電圧に関して、液晶組成物の低電圧化に有効な添加剤であり、実用的な

液晶組成物を構築するにあたって、有用な一成分として提供される。すなわち、他の多くの液晶化合物、例えばエステル系、エーテル系、カルボニル系、ビフェニル系、フェニルシクロヘキサン系、複素環系等の液晶化合物との相溶性が良好で、これらを含む液晶組成物に添加してN-I点を上昇させたり、他の物性を改良することができる。このように液晶フラットパネルディスプレイ等に使用される液晶組成物を構築するにあたって、本発明は一成分として有用な化合物を提供すると共に、該化合物を少なくとも1種含む実用的液晶組成物をも提供するものである。

## フロントページの続き

| (51) Int. Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 序内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|------|---------|-----|--------|
| 239/28                     |      | 8615-4C |     |        |
| 239/34                     |      | 8615-4C |     |        |
| 239/38                     |      | 8615-4C |     |        |
| C09K 19/32                 |      | 9279-4H |     |        |
| 19/34                      |      | 9279-4H |     |        |
| G02F 1/13                  | 500  |         |     |        |

- (72)発明者 山下 敏郎  
茨城県つくば市春日 1丁目7番地の9 武  
田春日ハイツ1004号
- (72)発明者 内海 タ香  
茨城県日立市大みか町7丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内
- (72)発明者 寺尾 弘  
茨城県日立市大みか町7丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内
- (72)発明者 近藤 克己  
茨城県日立市大みか町7丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内
- (72)発明者 大原 周一  
茨城県日立市大みか町7丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内